

本論文は、半導体デバイスに最も多く用いられている Si(100)基板の(2x1)表面において、半導体デバイスの微細化技術の進歩や原子スケールの物性制御・構造作製に影響を与えると考えられる、半導体中の金属不純物原子、ドーパント原子の挙動を原子分解能を有す走査型トンネル顕微鏡(STM)を用いて明らかにすることを目的としたものである。具体的には、金属不純物の挙動に関しては金属不純物を添加した Si(100)表面における水素終端による表面欠陥密度の変化の様子とその起源を明らかにした。さらに、ドーパント原子に関しては、水素終端 Si(100)-(2x1)表面においてこれまで報告例のないドーパント原子の STM 像を観測し、第一原理計算の結果と比較検討し、その構造や表面物性に及ぼす影響を明らかにした。本論文は 4 章で構成されており、半導体デバイス技術とナノテクノロジーの関わり、実験に用いた STM 装置の詳細と実験手法、シリコン表面の金属不純物原子やドーパント原子の挙動に関する STM 測定とその考察、本研究の総括とに分類されている。

第 1 章では序論で本研究の背景と目的について述べている。

第 2 章では実験装置と方法について説明している。本研究における測定は超高真空低温走査型トンネル顕微鏡(Scanning Tunneling Microscopy : STM)を用いている。この STM 装置の要素技術である制御方式や走査方法、除振機構、冷却機構などが詳細に述べられている。また、高分解能 STM 像に欠かせない良質な探針の作製方法と先端調整法、シリコン表面の作成法に関する記述もある。

第 3 章では、STM を用いた不純物原子の挙動の観測の結果と考察が、第 1 節「不純物添加 Si(100)表面における水素終端による形状変化」と第 2 節「水素終端 Si(100)-(2x1)表面におけるドーパント原子の観察」に分けて述べられている。

第 1 節では表面水素終端に対するシリコン表面中の金属不純物の挙動が調べられている。シリコン清浄表面がニッケルに汚染されると表面欠陥密度が増加し、欠陥がほぼ等間隔で配列する(2x8)表面構造をとることが知られているが、本研究ではタングステン汚染によっても同様の構造が現れることを STM 観測により確認した。

さらに、このニッケル、またはタングステン汚染のために増加した表面欠陥密度が、水素終端することで減少すること、この水素終端表面から水素を脱離した後の表面では水素終端前の密度密度に戻ることを見出した。水素終端による表面欠陥の減少は表面近傍の金属不純物の濃度減少によるものだが、この濃度減少の起源として本研究では、金属不純物のシリコン表面層からバルクへの拡散とシリコン表面上への析出の二つの可能性を検討・考察している。バルクへの拡散としては表面エネルギーの変化に起因する表面偏析の抑制効果が挙げられるが、熱力学に基づく古典的な表面偏析の理論を用い、水素終端表面の不純物原子の移動に伴う表面エネルギーの変化を表面偏析の駆動力とし、水素終端前後の不純物の表面偏析の程度の差を見積もったところ、実験で観測した欠陥密度の減少量から予測される不純物濃度の変化量よりも 2 桁程度大きい値となった。さらに表面欠陥密度の減少量から概算される水素終端過程の 10 分間でのニッケル原子の内部拡散量は固溶限を越える量となった。従って、水素終端によってニッケル原子がシリコン内部へ拡散したために表面欠陥が減少した可能性は低いと結論づけられている。

次にニッケル原子が表面上へ析出する可能性に関しては、Si(100)表面近傍におけるニッケル原子の清浄表面と水素終端表面での第一原理計算によるエネルギー計算により、清浄表面よりも水素終端表面の方がシリコン内部での安定性が減少し、表面への拡散障壁が低くなるという報告があることから、本研究では試料を水素終端時と同じ条件で長時間アニールして表面析出による不純物濃度の減少を検証した。その結果、ニッケル添加シリコン試料、タングステン添加シリコン試料共に水素終端表面上にシリサイドが多数観測された。このシリサイド中に含まれるニッケル・タングステン原子の数を概算したところ、双方とも水素終端表面上に析出した原子量は欠陥密度の減少量よりやや少ないものの、ほぼ同じ程度であることが明らかにされた。以上により、不純物原子に起因する欠陥が増加したシリコン表面を水素終端することで、ニッケルまたはタングステン原子のシリコン表面での安定性が変化して表面に析出したために、表面欠陥密度が減少したと結論づけられている。

第2節では、本研究において水素終端 Si(100)表面で観測された、これまでの研究では報告例がない微細構造がドーパント原子由来であることを追究している。この構造は試料バイアス電圧が正(非占有状態)の STM 像でのみ観測され、負バイアス(占有状態)像では僅かに高い電子状態として観測される。異なるドーピング状態の5種類の試料においてこの微細構造の面密度を調べたところ、ボロンドープ試料についてはこの微細構造が全く観測されなかったが、ヒ素ドープ、リンドープ試料については、微細構造の面密度が試料のドーパント濃度にほぼ比例し、構造の起源がドーパント原子にある可能性があることが明らかにされた。

微細構造がドーパント由来であると仮定し、水素終端 Si(100)-(2x1)表面にドーパント原子を含む構造の第一原理計算の結果と比較検討した結果、エネルギー安定性と理論による STM 像のシミュレーション結果から、水素吸着ドーパントダイマーが起源であると結論づけられた。また、この微細構造がヒ素、リンドープ試料では全体的にドーパントよりも面密度が高く、ボロン試料では観測されない原因として、最表面置換位置におけるドーパント原子の安定性の差が挙げられ、砒素原子、リン原子はバルク濃度よりも最表面に偏析しやすいことに対し、ボロン原子は最表面層ではエネルギー的に不安定であるために第二層以下に存在し、上述の結果となったと述べられている。

さらに、水素終端 Si(100)-(2x1)表面上を 100K 付近で拡散するガリウム原子の挙動とドーパント原子由来の微細構造との関係を調べたところ、特に位置の相関関係は見られなかったことから、水素吸着ドーパントダイマーは表面拡散するガリウム原子への影響はないか小さいと述べられている。

第4章は総括であり、本研究で得られた知見についてまとめ、今後の展望について述べられている。

以上、本研究はシリコン表面における STM 測定により、表面欠陥増加の原因となる金属不純物原子が水素終端することで表面上に析出し、結果として表面欠陥が減少することを明らかにした。また、水素終端表面におけるドーパントダイマーの存在を明らかにし、第一原理計算の結果と比較検討し、その原子構造と表面拡散原子への影響を解明した。これらの知見が、今後微細化が進む半導体デバイスや将来のデバイス要素技術として期待されている原子細線の特性制御や設計への指針を与えることになると思われる。

よって、本論文は博士(工学)の学位論文として合格と認められる。